

ICP-MS 检测奶粉中多元素的干扰研究

王丙涛 颜 治 林燕奎 王楼明 李 勇 孟令兵

(深圳出入境检验检疫局食品检验检疫技术中心 广东省深圳市蛇口工业八路 289 号 518067)

摘 要 研究了电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)检测奶粉中 Ca、Fe、Zn、Mn、Cu、Ni、Ti、Al、Ba、Pb、As、Cd、Cr、Sn、Sb、Se、Tl 等 17 种元素和 15 种稀土元素的干扰情况。通过碰撞反应和动能歧视,优化了仪器检测条件,最大程度的减少了多原子干扰和基体效应,采用多内标校正,有效抑制了分析信号的动态飘移。同时探讨了基质中共存元素 P 对 Ti 测定的影响。所有元素的加标回收率在 87.8%—105.3% 之间,相对标准偏差不大于 6.3%。方法简便快捷,精密度好,准确性高,可完全满足奶粉中高含量元素和痕量元素同时检测的需要。

关键词 奶粉; 电感耦合等离子体-质谱法; 碰撞反应池; 干扰

中图分类号: TS252.7; O657.63

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2010)02-0720-04

1 引言

三聚氰胺事件的发生,让奶粉的安全问题再次引起人们的强烈关注。每年媒体和政府相关部门都会曝光奶粉元素含量不合格或者超标事件,包括国产奶粉和进口奶粉。奶粉中有害元素超标会引起重金属中毒,营养元素不符合标准也会对健康造成影响,如婴儿奶粉中缺铁会引起贫血或铅中毒,但长期饮用含铁量过多的婴儿奶粉,容易损伤内脏、胃肠道,如果是早产儿,还容易患上溶血性贫血。但由于奶粉基质复杂,元素种类繁多,既有原料中含有的,也有生产过程中人为添加的,浓度高的营养元素高达千分之几,低的有毒有害元素低至 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 级。常见的原子吸收光谱法(AAS)、等离子体发射光谱法(ICP-AES)、电化学法等^[1-3]均无法满足常量和痕量元素同时检测的需要。等离子体质谱法(ICP-MS)可以很好的解决这一问题^[4,5],但对奶粉等复杂基质样品检测的研究报道却较少^[6,7],因为常规的检测模式无法消除多原子干扰和基体干扰,导致检测出的结果误差较大甚至错误。本文建立了碰撞反应池技术同时检测奶粉中常量和痕量元素的 ICP-MS 方法,讨论了多原子干扰和共存元素干扰,并对标准物质进行检测,结果令人满意。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

X series 2 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Thermo fisher 公司); FD 115 型烘箱(德国 Binder 公司); MarsX 微波消解仪(美国培安科技公司)。

各元素标准溶液均为国家标准物质溶液,浓度为 $500\text{mg}/\text{L}$ 或 $1000\text{mg}/\text{L}$; 硝酸为优级纯; 所用

深圳出入境检验检疫局科技项目 SZ2009019

联系人, 电话: (0755) 26816888-2081; Email: feedex168@yahoo.com.cn

作者简介: 王丙涛(1977—), 男, 河南省平顶山市人, 工程师, 硕士, 主要从事食品理化检测工作。

收稿日期: 2009-10-31; 接受日期: 2009-12-01

其他试剂均为分析纯或优级纯。实验用水为 $18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 去离子水。

内标溶液: 采用 Li、Sc、Ge、In、Bi 5 种元素做内标, 各元素单标溶液均为国家标准物质溶液, 浓度为 1000mg/L 。使用时用 2% 硝酸配制成混合内标溶液, 浓度为 $100\mu\text{g/L}$ 。

2.2 仪器条件

功率: 1400W ; 检测器脉冲电压: 1750V ; 检测器模拟电压: -3440V ; 扫描方式: 主峰跳扫; 冷却气流速 14 L/min , 辅助气流速 0.8 L/min , Nebulizer 0.82, 采样深度 180mm ; H_2/He 混合气流速 5.6 mL/min 。

2.3 样品前处理

准确称取 $0.3\sim0.4\text{g}$ 样品至聚四氟乙烯罐中, 加入 5mL 硝酸和 1mL 双氧水, 放入不锈钢压力罐中, 升温至 145°C , 保持 4h 。待压力罐冷却后, 打开取出聚四氟乙烯罐, 将消解后的溶液转移至 50mL 刻度离心管中, 并用去离子水冲洗 2—3 次, 合并冲洗液, 用去离子水定容至 50mL , 待测。

3 结果与讨论

3.1 消解方法带来的干扰

消解常用的酸是硝酸, 但由于奶粉中含有 Ti 等元素, 检测食品中 Ti 的国标方法^[8]要求采用硝酸加硫酸或者硝酸加高氯酸的混合酸消解, 而且还要加硫酸铵和浓硫酸处理, 前处理过程比较繁琐。本实验比较了硝酸和硫酸、硝酸和双氧水消解体系对消解效果的影响, 发现仅用硝酸和双氧水 (5:1, 体积比) 即能将样品完全消解至澄清溶液, 而且最重要的是可以有效避免硫酸带来的 SO_3 、 SOH 、 ArS 、 SO_2 等多原子离子干扰, 降低基体效应, 提高元素检出限和灵敏度。

3.2 检测模式与基体干扰

实验发现, 常规的检测模式无法准确测定 Ca、Fe、Cr、As、Se、Ti 等元素的含量。由于基体干扰和多原子离子干扰的存在, 如 ^{75}As 受 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ 的干扰, Cr 通常受多原子 $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ 、 $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}$ 等干扰, ^{40}Ca 受 ^{40}Ar 的严重干扰等。当一个分析元素受到多种干扰或干扰来自未知基体成分时, 数学校正往往不可靠, 而采用碰撞反应池技术可以有效减少或避免这类干扰。

不同反应气体对不同的离子干扰去除效率不同, 常使用的气体有氢气、氦气、氩气、氧气、甲烷等。当采用氢气作反应气时, $^{40}\text{Ar}^+$ 信号会迅速被抑制, 而 $^{40}\text{Ca}^+$ 不受影响, 因此可以测定 ^{40}Ca 而完全不用担心受 ^{40}Ar 的干扰。氦气模式具有通用性, 能消除任何基体中的所有多原子干扰, 而且不用事先了解样品基体情况就可以消除所有干扰, 新的干扰物形成、分析物以及内标的损失等所涉及的一些问题也可以避免, 比使用数学校正法更可靠, 更具有广泛应用性。经实验验证, 本方法采用氢氦混合碰撞反应气, 并对仪器检测条件进行了优化, 最大程度的避免和减少了多原子干扰和基体干扰。

3.3 共存元素的干扰评价

二氧化钛作为食品添加剂可能会添加到奶粉中, 不仅有增白效果, 还可以改善奶粉的均匀性并形成良好的粉末, 因此有必要对奶粉中 Ti 的含量进行准确检测。而奶粉中含有大量的磷, 高达千分之几, 磷的存在对 Ti 的质谱测定产生严重影响, $^{31}\text{P}^{16}\text{O}$ 影响 ^{47}Ti , $^{31}\text{P}^{16}\text{OH}$ 影响 ^{48}Ti , $^{31}\text{P}^{18}\text{O}$ 影响 ^{49}Ti , 而这几个质量数的 Ti 同位素自然丰度较高, 是常规检测 Ti 时推荐的定量离子, 但在奶粉中却不适用。甚至有报道用 ICP-MS 直接检测质量数 ^{47}M 来间接测定奶粉中磷的含量^[9]。由于奶粉中 P 含量是 Ti 含量的几万至几十万倍, CCT 技术也无法消除 PO 多原子的干扰。本文研究了 CCT 模式下 P 对 Ti 不同同位素测定的影响, 结果表明较低浓度的 P 溶液中 ^{47}M 和 ^{48}M 就有很高的强度, 而 500mg/L 的 P 溶液中 ^{50}M 的强度比空白溶液中 ^{47}M 和 ^{48}M 的强度还小一倍。不同浓度 P 溶液中 ^{49}M

和⁵⁰M 的强度见图 1。此外,我们对含有 100mg/L P 的 10μg/L 的 Ti 标准溶液检测的精密度和长期稳定性结果显示,⁵⁰Ti 连续测定 11 次的相对标准偏差仅为 1.91%,在 4h 内连续测定 9 次的相对标准偏差为 3.15%,说明 P 的存在对⁵⁰Ti 的测定干扰很小;而⁴⁹Ti 的相对标准偏差在连续测定 11 次时为 8.67%,在 4h 的连续测定过程中⁴⁹Ti 强度已经完全偏离。

本实验最终选取⁵⁰Ti 进行测定,能够对奶粉中的 Ti 进行准确定量,加标回收实验结果也令人满意。

3.4 方法的加标回收率

为了验证检测的准确性,我们选取某品牌婴幼儿奶粉(I 阶段)进行平行加标回收实验。由于奶粉中一些元素本底含量很高,因此本实验对除 Ca、Fe、Zn、Cu、Mn 之外的其他 27 种元素进行加标回收实验,所有元素加标的平均回收率在 87.8%—105.3% 之间,相对标准偏差均不大于 6.3%,完全能满足元素含量准确测定的要求。实验结果见表 1。

表 1 加标回收实验结果

元素	原含量 (mg/kg)	加标量 (mg/kg)	回收率 (%)	RSD (%)	元素	原含量 (mg/kg)	加标量 (mg/kg)	回收率 (%)	RSD (%)
Pb	0.16	0.5	101.2	2.1	Ce	0.06	0.2	97.7	2.4
As	0.10	0.5	90.5	3.2	Pr	0.08	0.2	93.8	2.9
Cd	0.027	0.05	87.8	3.9	Nd	0.02	0.2	94.6	2.3
Cr	0.31	0.5	105.3	5.6	Sm	0.05	0.2	89.9	3.2
Ni	0.48	0.5	94.1	2.9	Eu	ND	0.2	98.5	2.1
Ti	1.12	2.0	90.6	6.3	Gd	0.09	0.2	96.6	2.5
Al	6.35	8.0	99.5	2.4	Tb	0.11	0.2	96.9	2.2
Ba	1.03	1.0	96.7	2.8	Dy	0.03	0.2	98.3	1.9
Sn	0.12	0.5	98.2	2.2	Ho	ND	0.2	91.4	3.0
Sb	0.09	0.5	97.5	2.6	Er	ND	0.2	92.9	2.4
Se	0.72	1.0	92.4	4.1	Tm	0.06	0.2	95.7	2.8
Tl	0.14	0.5	93.9	2.5	Yb	ND	0.2	94.9	2.3
Y	0.09	0.2	95.6	2.4	Lu	0.04	0.2	96.3	2.0
La	0.15	0.2	99.1	1.8					

注:ND 表示未检出。

3.5 成分分析标准物质检测结果

采用本文建立的方法对 GBW 10017 生物成分分析标准物质——奶粉样品进行检测,结果见表 2。

4 结论

本文采用碰撞反应池技术,通过利用碰撞反应和动能歧视效应,探讨了复杂基质中的多原子干扰和共存元素干扰,通过优化仪器检测条件,选择最佳的定量离子,研究建立了奶粉中 Fe、Mn、Cu、Zn、Ni、Ti、Al、Ca、Ba、Tl、Pb、As、Cd、Cr、Sn、Sb、Se 等 17 种元素和 15 种稀土元素同时检测的 ICP-MS 方法。该方法简便快捷,能够对样品中的常量营养元素和微量甚至痕量的有害元素同时测定,准确定量,完全满足了快速高通量检测的需要。

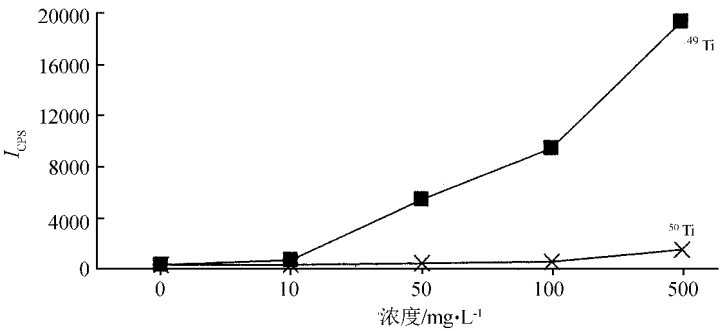


图 1 不同浓度溶液中⁴⁹M 和⁵⁰M 的强度

表 2 标准参考物质检测结果 (mg/kg)

元素	标准物质			元素	标准物质		
	标准值	不确定度	测定值		标准值	不确定度	测定值
Fe	7.8	1.3	8.2	Tl	(0.9 μg/kg)	/	0.35
Mn	0.51	0.17	0.53	Y	/	/	0.056
Cu	0.51	0.13	0.57	La	/	/	0.008
Zn	34	2	31.7	Ce	/	/	ND
Ni	(0.18)	/	0.22	Pr	/	/	0.011
Ti	/	/	0.09	Nd	(0.002)	/	ND
Al	(0.003)	/	ND	Sm	/	/	0.032
Ca	0.94%	0.03	0.91%	Eu	/	/	0.01
Ba	1.0	0.3	0.82	Gd	/	/	0.021
Pb	0.07	0.02	0.066	Tb	/	/	0.019
As	0.031	0.007	0.029	Dy	/	/	0.014
Cd	/	/	ND	Ho	/	/	ND
Cr	0.39	0.04	0.38	Er	/	/	ND
Sn	/	/	ND	Tm	/	/	0.011
Sb	(0.006)	/	ND	Yb	/	/	ND
Se	0.11	0.03	0.10	Lu	/	/	ND

注: 除有特别标明外, 单位均为 mg/kg; “/”表示没有数据; ND: 未检出。

参考文献

[1] Grindlay G, Mora J, Maestre S. Application of a Microwave-Based Desolvation System for Multi-Elemental Analysis of Wine by Inductively Coupled Plasma Based Techniques[J]. *Anal. Chim. Acta*, 2008, **629**(1—2): 24—37.

[2] 殷勇, 陈朝魁, 易军鹏. 基于小波包神经网络的食品中锌、铁、锰元素电化学同时检测方法研究[J]. *食品科学*, 2008, **29**(6): 342—345.

[3] 杨娟芬, 任飞, 金婉芳等. 微波消解-冷原子吸收光谱法测定食品中汞的讨论[J]. *光谱实验室*, 2008, **25**(2): 65—68.

[4] 田娟娟, 杜慧娟, 潘秋红等. 电热板消解与密闭罐消解对土壤中 49 种矿质元素 ICP-MS 法检测的影响[J]. *分析测试学报*, 2009, **28**(3): 319—325.

[5] 张霖琳, 邢小茹, 吴国平等. 微波消解-ICP-MS 测定人体血浆中 30 种痕量元素[J]. *光谱学与光谱分析*, 2009, **29**(4): 1116—1118.

[6] Helen J, Reid A, Abdul A. *et al*. Determination of Iodine and Molybdenum in Milk by Quadrupole ICP-MS[J]. *Talanta*, 2008, **75**: 189—197.

[7] Joaquin A, N. Ortega, Yves G. Cinas *et al*. Direct Determination of Major and Trace Elements in Milk by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission and Mass Spectrometry[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1997, **12**: 1243—1246.

[8] 中华人民共和国国家标准 食品中二氧化钛的测定[S]. GB/T21912-2008 北京: 中国标准出版社, 2008.

[9] 吴文娟. 动力反应室感应耦合电浆质谱仪于奶粉及钢铁样品中元素分析之应用[D]. 台湾: 国立中山大学, 2003.

Determination of Elements in Milk Powder by ICP-AES and Disturbance Evaluation

WANG Bing-Tao YAN Zhi-Lin Yan-Kui WANG Lou-Ming LI Yong MENG Ling-Bing
(Food Inspection and Quarantine Center, Shenzhen Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Shenzhen, Guangdong 518067, P. R. China)

Abstract An accurate method for determination of Ca, Fe, Zn, Mn, Cu, Ni, Ti, Al, Ba, Pb, As, Cd, Cr, Sn, Sb, Se and Tl in milk powder by inductive coupled plasma mass spectroscopy was developed and the disturbances of fifteen rare earth elements were evaluated. Conditions were optimized, collision/reaction cell technology (CCT) and kinetic energy discrimination (KED) were used to minimize matrix effects and eliminate mass spectroscopy interference, and more internal standard elements calibration were used to compensate the change of signal. The interference of P for Ti determination was discussed. The recoveries were in the range of 87.8%—105.3%, and the RSDs were less than 6.3%. This method is simple and accurate and can be used for simultaneity determination of high content element and trace element in milk powder.

Key words Milk Powder; ICP-MS; CCT; Disturbance